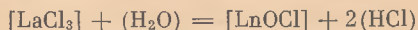


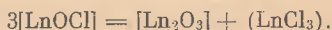
ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ

Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков

Для определения термодинамических характеристик оксихлоридов р.з.э. с целью количественной оценки их термической устойчивости нами проведено тензиметрическое исследование равновесия парового гидролиза хлорида La



и процесса диспропорционирования ErOCl , LuOCl и YOCl на твердый окисел и газообразный хлорид



Измеренное методом точки кипения в интервале температур до 1220°C давление диспропорционирования оксихлоридов Er, Lu и Y примерно на порядок меньше давления насыщенного пара соответствующих хлоридов при этих же температурах. Зависимость давления диспропорционирования ErOCl , LuOCl и YOCl от температуры описывается уравнениями

$$\lg P (\text{ErCl}_3) [\text{мм рт. ст.}] = 10,610 \pm 0,020 - (16210 \pm 10) / T (1580 - 1693^\circ\text{K}),$$

$$\lg P (\text{LuCl}_3) [\text{мм рт. ст.}] = 11,230 \pm 0,020 - (15870 \pm 8) / T (1496 - 1675^\circ\text{K}),$$

$$\lg P (\text{YCl}_3) [\text{мм рт. ст.}] = 10,706 \pm 0,020 - (16157 \pm 10) / T (1565 - 1686^\circ\text{K}).$$

На основании экспериментально найденных характеристик равновесия парового гидролиза LaCl_3 и процесса диспропорционирования ErOCl , LuOCl и YOCl определены значения $\Delta H^\circ_{f, 298} \text{ ккал/моль}$ и $S^\circ_{298} \text{ э.е.}$ оксихлоридов La ($242,5 \pm 1$; 17 ± 4), Er ($233,1 \pm 1$; $25 \pm 1,5$), Lu ($228,4 \pm 1$; $19 \pm 1,5$) и Y ($233,1 \pm 1$; $18 \pm 1,5$). Полученные значения стандартной энтальпии образования LaOCl , ErOCl , LuOCl и YOCl в совокупности с соответствующими литературными величинами для CeOCl , PrOCl , NdOCl и SmOCl позволили оценить энтальпию образования оксихлоридов тех р.з.э., для которых в настоящее время нет надежных экспериментальных данных.

Тензиметрическое исследование процесса гидролиза хлоридов Lu и Y парами воды показало, что в отличие от LaCl_3 разложение гидратов LuCl_3 и YCl_3 происходит с выделением в газовую фазу не воды, а HCl и сопровождается образованием фаз переменного состава типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, прочно удерживающих воду и полностью теряющих ее при очень высокой температуре ($950 - 1000^\circ\text{C}$).

Термодинамические расчеты указывают на то, что оксихлориды р.з.э. и Y устойчивы в отношении диспропорционирования на твердые окисел и хлорид. Это находится в согласии с экспериментальными результатами, полученными нами при рентгенографическом исследовании термической устойчивости LaOCl , LuOCl и YOCl и показавшими, что эти соединения вплоть до 1350°C в конденсированной фазе не разлагаются. Разложение оксихлоридов р.з.э. и Y оказывается возможным при достаточно высокой температуре лишь вследствие образования газообразных продуктов (хлоридов). В этом случае устойчивость LnOCl определяется летучестью хлоридов и в ряду р.з.э. монотонно уменьшается с ростом порядкового номера лантаноида.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
24.VI.1970

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2343—70 Деп. от 4 декабря 1970 г.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков

По экспериментальным результатам измерения общего давления насыщенного пара хлоридов р.з.э. и Y в интервале $900 - 1400^\circ\text{C}$ и литературным данным по их димеризации в паре (Маргрейв и сотрудники, 1968 г.) определены термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации мономерных и димерных молекул хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и Y. Установлено, что величина энтальпии парообразования хлоридов монотонно уменьшается с ростом порядкового номера р.з.э. При практически постоянном значении ΔS° испарения и суб-